

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-181519

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

C08L101/00

C08K 3/04

C08L 9/02

C08L 29/14

C08L 61/08

H01B 1/24

H01M 8/02

(21)Application number : 2000-129285

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.2000

(72)Inventor : SUZUKI TAKAYUKI
FUJII SHUNSUKE

(30)Priority

Priority number : 11290636 Priority date : 13.10.1999 Priority country : JP

(54) THERMOSETTING RESIN MOLDING MATERIAL AND MOLDED ARTICLE PRODUCED BY
USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermosetting resin molding material which has a good moldability and is excellent in electroconductivity and mechanical strengths, more particularly, to provide a molded article, such as a fuel cell separator, excellent in strengths from the molding material because of its excellent electroconductivity and good moldability.

SOLUTION: This molding material contains, based on the material, 7-35 wt.% thermosetting resin, 50-90 wt.% graphite, and 0.1-15 wt.% polyvinyl butyral.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)
THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-181519

(P 2 0 0 1 - 1 8 1 5 1 9 A)

(43) 公開日 平成13年7月3日 (2001. 7. 3)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C08L101/00		C08L101/00	4J002
C08K 3/04		C08K 3/04	5G301
C08L 9/02		C08L 9/02	5H026
29/14		29/14	
61/08		61/08	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全5頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-129285 (P 2000-129285)
(22) 出願日 平成12年4月28日 (2000. 4. 28)
(31) 優先権主張番号 特願平11-290636
(32) 優先日 平成11年10月13日 (1999. 10. 13)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002141
住友ベークライト株式会社
東京都品川区東品川2丁目5番8号
(72) 発明者 鈴木 孝之
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内
(72) 発明者 藤井 俊介
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内
Fターム(参考) 4J002 AA021 AC063 BE062 CC041
CD001 CF211 DA026 FD116
GQ02
5G301 DA19 DA42 DA55 DD08 DD10
5H026 EE06 EE18 HH03 HH05

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂成形材料及びそれを用いた成形体

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、良好な成形を有し、導電性及び機械的強度に優れた熱硬化性樹脂成形材料を提供することを目的とするものである。更に詳しくは、導電性に優れ、成形性が良好であることにより強度に優れた燃料電池セパレーター等の成形品を提供することを目的とするものである。

【解決手段】 成形材料全体に対して、熱硬化性樹脂7～35重量%、黒鉛50～90重量%及びポリビニルブチラール0.1～15重量%を含有してなることを特徴とする熱硬化性樹脂成形材料である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 成形材料全体に対して、熱硬化性樹脂 7 ～ 35 重量%、黒鉛 50 ～ 90 重量%及びポリビニルブチラール 0.1 ～ 15 重量%を含有してなることを特徴とする熱硬化性樹脂成形材料。

【請求項 2】 成形材料全体に対して、熱硬化性樹脂 10 ～ 35 重量%、黒鉛 50 ～ 85 重量%、ポリビニルブチラール 1 ～ 15 重量%を含有してなることを特徴とする熱硬化性樹脂成形材料。

【請求項 3】 成形材料全体に対して、熱硬化性樹脂 7 ～ 25 重量%、黒鉛 60 ～ 90 重量%及びポリビニルブチラール 0.1 ～ 3 重量%を含有してなることを特徴とする熱硬化性樹脂成形材料。

【請求項 4】 成形材料全体に対して、熱硬化性樹脂 7 ～ 35 重量%、黒鉛 50 ～ 90 重量%及びポリビニルブチラール 0.1 ～ 15 重量%及びアクリロニトリルブタジエンゴム 0.1 ～ 15 重量%を含有してなることを特徴とする熱硬化性樹脂成形材料。

【請求項 5】 成形材料全体に対して、熱硬化性樹脂 7 ～ 25 重量%、黒鉛 60 ～ 90 重量%、ポリビニルブチラール及びアクリロニトリルブタジエンゴムの合計量を 0.1 ～ 3 重量%含有してなることを特徴とする熱硬化性樹脂成形材料。

【請求項 6】 アクリロニトリルブタジエンゴムが部分架橋型アクリロニトリルブタジエンゴムまたはカルボキシル変性アクリロニトリルブタジエンゴムであり、結合アクリロニトリル量が 30 ～ 45 モル%であることを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の熱硬化性樹脂成形材料。

【請求項 7】 熱硬化性樹脂がレゾール型フェノール樹脂である請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の熱硬化性樹脂成形材料。

【請求項 8】 燃料電池セパレーター用である請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の熱硬化性樹脂成形材料。

【請求項 9】 請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の成形材料を成形してなり、成形体の厚みが 0.5 ～ 5.0 mmであることを特徴とする導電性成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、良好な成形性を有し、機械的強度に優れた高導電性の熱硬化性樹脂成形材料及びその成形体に関するものであり、この成形材料は水素、アルコール等を燃料とする燃料電池のセパレーター等に好適なものである。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は通常いくつかの単位電池を直列に接続して使用される。各電池間は電解液、ガス等に対して不通気性のセパレーターで仕切られている。セパレーターは電気に対しては高導電性であることが必要である。従来この種の材料としては黒鉛粉末に熱硬化性樹

脂等の結合剤を加え、混練、成形、焼成し、さらに不通気性、電導性を向上させるため前記結合剤を含浸し、焼成したあと、切削加工して必要とする形状を得ていた。この方法は焼成しているので耐熱性が良好である利点があるが、焼成によって気孔が生ずるため、通常は液状の熱硬化性樹脂を含浸する工程が必要となり、また切削加工工程が必須条件でありコスト高になる欠点がある。

【0003】 更に黒鉛粉末と熱硬化性樹脂を用いて成形したままで製品とする方法も提案されている（特公昭64-340号公報）。熱硬化性樹脂自体は電導性でないため、この成形体の電導性を高めるためには前記公報に記載されているように黒鉛粉末の添加量を増やす必要とともに樹脂の粘度と黒鉛粉末の粒度を調整する必要があるが、これだけでは実際の燃料電池のセパレーターのような複雑な形状をした成形品や大型で薄肉の成形品等を製造する場合には強度が低いためもろく壊れやすい欠点があった。上記欠点を改善するために、燃料電池セパレーター用として黒鉛の粒度と樹脂の粘度を調整することにより必要な導電性、不通気率等の特性を得る検討がなされていた。しかし、実際の燃料電池セパレーターのような複雑な形状をした成形品や大型で薄肉の成形品では、十分な強度等を有するものは得られていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような欠点を改良するものであり、良好な成形性を有し、導電性及び機械的強度に優れた熱硬化性樹脂成形材料を提供することを目的とするものである。更に詳しくは、導電性に優れ、成形性が良好であることにより強度に優れた燃料電池セパレーター等の成形品を提供することを目的とするものである。具体的には、燃料電池セパレーターでは、導電性を示す体積抵抗率が $10^{-3} \sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、かつ強度を示す曲げ強さが 50 MPa 以上であるものを得ることを目的としている。

【0005】

【課題を解決する手段】 本発明は、上記目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、完成されたものであり、成形材料全体に対して、特定量の熱硬化性樹脂、黒鉛、ポリビニルブチラールからなる成形材料であり、好ましくは、特定量の熱硬化性樹脂、黒鉛、ポリビニルブチラール、アクリロニトリルブタジエンゴムからなる成形材料である。

【0006】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明を実施するには、例えば、黒鉛、ポリビニルブチラール又はポリビニルブチラールとアクリロニトリルブタジエンゴム、及び熱硬化性樹脂をボールミルのような混合機械で均一に混合する。または、黒鉛とポリビニルブチラール又はポリビニルブチラールとアクリロニトリルブタジエンゴムとを、微粉碎した熱硬化性樹脂とともにヘンシェルミキサーのような混練機械で均一に混合する。得られた組成物はそのままでも高導電性を有してい

るが、更に均一で良好な導電性を付与する為には、得られた熱硬化性樹脂組成物の粒子を一旦 $100\mu\text{m}$ 以下に微粉末化することが好ましい。混合物の粒子が $100\mu\text{m}$ を越えると、導電性にバラツキが生じやすく、また高導電性も得られにくい。更には、加熱ロール等で十分な加圧混練をすることにより、より均一な導電性を得ることができる。

【0007】本発明で利用できる熱硬化性樹脂としては、常温で固体であるものが利用できる。例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が10用いられるが、上記ポリビニルブチラールやアクリロニトリルブタジエンゴムとの相溶性が最も良いフェノール樹脂が好適であり、成形時にアンモニアが発生せず、成形品中に残存しないという点でレゾール型フェノール樹脂が好ましい。成形材料全体に対して熱硬化性樹脂の配合量は、7～35重量%である。熱硬化性樹脂の配合量が7重量%未満では、流動性が低下するため成形加工性が低下する傾向があり、35重量%を越えると導電性が低下する傾向がある。成形性を重視する場合、熱硬化性樹脂の配合量は10～35重量%が好ましく、導電性を重視する場合は、7～25重量%が好ましい。

【0008】本発明で利用できる黒鉛としては特に限定されない。例えば鱗片状、塊状、土状等の天然黒鉛や人造黒鉛が利用できる。成形材料全体に対して黒鉛の配合量は、50～90重量%である。黒鉛が50重量%未満では導電性が不十分となる傾向があり、90重量%を越えると流動性が低下するため成形加工性が困難になる傾向がある。成形性を重視する場合、黒鉛の配合量は50～85重量%が好ましく、導電性を重視する場合は、60～90重量%が好ましい。

【0009】本発明に利用できるポリビニルブチラールは特に種類を限定するものではないが、好ましくは、重合度が250～2500、ブチラール化度が60～70モル%である。成形材料全体に対してポリビニルブチラールの配合量は、0.1～15重量%であり、好ましくは1～15重量%であり、より好ましくは3～10重量%である。また、高度な導電性が要求される場合には、0.1～3重量%である。特に、この範囲では熱硬化性樹脂の添加量が減少しても、ポリビニルブチラールの添加により流動性が維持され、かつ曲げ強さも向上するという効果が得られる。ポリビニルブチラールが0.1重量%未満では導電性に影響は無いが、成形品としての強度が不十分となる傾向があり、15重量%を越えると導電性が低下する傾向にある。

【0010】本発明において、熱硬化性樹脂にポリビニルブチラールを配合すると、成形体に可とう性及び靱性付与による機械的強度向上に効果があるが、さらにアクリロニトリルブタジエンゴムを併用することにより、その効果を一層向上させることができる。これらのポリビニルブチラールやアクリロニトリルブタジエンゴムは、

熱硬化性樹脂との相溶性が良くいわゆる樹脂の海の中にゴムが島状に分散した海島構造を取ることによって靱性、可とう性に富んだ成形品を得ることが出来るからである。

【0011】本発明では、ポリビニルブチラールとアクリロニトリルブタジエンゴムとを併用する場合は、熱硬化性樹脂10～35重量%、黒鉛50～85重量%、ポリビニルブチラール0.1～15重量%及びアクリロニトリルブタジエンゴム0.1～15重量%であり、好ましくは、ポリビニルブチラール1～15重量部及びアクリロニトリルブタジエンゴム1～15重量%である。アクリロニトリルブタジエンゴムは、ポリビニルブチラールとともに成形品の強度を向上させる作用を有する。

0.1重量%未満では導電性に影響は無いが成形品としての強度が不十分となる傾向にあり、15重量%を越えると導電性が低下する傾向にある。また、より導電性を重視する場合には、成形材料全体に対して、熱硬化性樹脂7～25重量%、黒鉛60～90重量%、ポリビニルブチラール及びアクリロニトリルブタジエンゴムの合計量を0.1～3重量%含有することが好ましい。ポリビニルブチラール及びアクリロニトリルブタジエンゴムの合計量が0.1重量%未満では成形品の強度が不十分となる傾向があり、3重量%を越えると要求される導電性が発揮できない傾向がある。本発明に利用できるアクリロニトリルブタジエンゴムは特に限定されないが、部分架橋型アクリロニトリルブタジエンゴムまたはカルボキシル変性アクリロニトリルブタジエンゴムが好ましい。結合アクリロニトリル量は30～45モル%が好ましい。30モル%以下ではアクリロニトリルブタジエンゴム自体の耐熱性が低下し、成形材料中に配合した場合成形品の耐熱性が低下の一因となり、45モル%以上ではアクリロニトリルブタジエンゴム自体の硬さが増し成形材料中に配合した場合可とう性の向上が十分に得られない。

【0012】次に、本発明の熱硬化性樹脂成形材料を製造する方法について、その一例を詳しく説明すると、黒鉛、ポリビニルブチラール又はポリビニルブチラールとアクリロニトリルブタジエンゴム、微粉碎した熱硬化性樹脂、及び離型剤とを混合して、 $100\mu\text{m}$ 以下の粒度になるようにボールミル又は微粉碎機で混合粉碎する。この混合粉碎物はこのままでも成形加工できるが、更に取り扱いを容易し、高度な導電性を得るため加熱ロール又はヘンシェルミキサー等で混合して成形材料化し破碎する。顆粒状にすることも可能である。加熱ロールで混合する場合、ポリビニルブチラール又はポリビニルブチラールとアクリロニトリルブタジエンゴムが配合されることによりロール作業性が格段に良くなるため生産性の向上が可能となる。導電性、強度を損なわない範囲で、黒鉛の代わりに一部カーボンブラック、炭素繊維等の導電性の充填材を使用することも可能であり、無機充填材

も一部併用使用することができる。

【0013】このようにして得られた熱硬化性樹脂成形材料は通常の熱硬化性の成形機で成形でき、例えば、金型温度130～180℃、成形圧力200～800kg/cm²の条件で、300×300×2mmの大きさの成形品を容易に得ることができる。

【0014】

【実施例】以下本発明を実施例により詳しく説明する。

【0015】実施例1～5、比較例1～3

表1に示したように、黒鉛、ポリビニルブチラール、アクリロニトリルブタジエンゴム、離型剤としてステアリン酸、及びフェノール樹脂として、ジメチレンエーテル型レゾールフェノール樹脂（数平均分子量700、融点80℃）をヘンシェルミキサーで混合して粒子径100

μm以下のフェノール樹脂組成物を得た。これらの組成物を80℃の加熱ロールで熔融混練後取り出し、顆粒状に粉碎して成形材料を得た。かかる成形材料を金型温度170℃、成形圧力200kg/cm²、成形時間3分で圧縮成形して300×300×2mmの大きさの成形品を得た。得られた成形品の特性を表1下段に示す。

【0016】（測定方法）体積固有抵抗率は、JIS K 7194により測定した。曲げ強さは、JIS K 7203により測定した。曲げたわみ量は、JIS K 7203により測定した。モノホール流動性は、JIS K 6911により測定した。

【0017】

【表1】

項 目	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
フェノール樹脂	%	21.0	19.0	19.0	17.6	14.0	23.0	18.0	15.0
離型剤	%	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
黒鉛 *1)	%	75.0	75.0	75.0	80.0	83.5	75.0	80.0	65.0
黒鉛 *2)	%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PVB *3)	%	2.0	2.0	2.0	0.2	0.5	0.0	0.0	18.0
NBR *4)	%	0.0	2.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
NBR *5)	%	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
体積固有抵抗	mΩ・cm	20	15	15	10	5	20	15	150
曲げ強さ	MPa	70	90	85	80	70	45	40	70
曲げたわみ量	mm	0.8	1.0	1.0	0.8	0.7	0.3	0.25	1.0
モノホールによる流動性	g	35	35	35	35	35	30	30	50

【0018】* 1) 黒鉛：

人造黒鉛：平均粒径120μm（篩分）、比表面積0.60m²/g

* 2) ポリビニルブチラール（PVB）：重合度300、ブチラール化度65モル%

* 3) カルボキシル変性アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）：JSR（株）製 PNC-38、結合アクリロニトリル量40モル%

* 4) 部分架橋型アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）：JSR（株）製 PNC-25、結合アク

リロニトリル量35モル%

【0019】

40 【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の熱硬化性樹脂成形材料は、機械的強度に優れた高電導性の熱硬化性樹脂成形材料であり、成形性に優れていることから薄肉の成形体を得ることができる。従って、水素、アルコール等を燃料とする燃料電池のセパレーター等の成形品を容易に製造することが出来るため、工業的な導電性樹脂成形材料として好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H01B 1/24		H01B 1/24	Z
H01M 8/02		H01M 8/02	Y

THIS PAGE BLANK (USPTO)